

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/012849 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01F 3/20,
3/12, C09C 1/02, C01F 11/18

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002254

(22) Date de dépôt international : 16 juillet 2003 (16.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09015 17 juillet 2002 (17.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : OMYA
SAS [FR/FR]; 35, quai André Citroën, F-75725 Paris
Cedex 15 (FR).

(72) Inventeurs; et

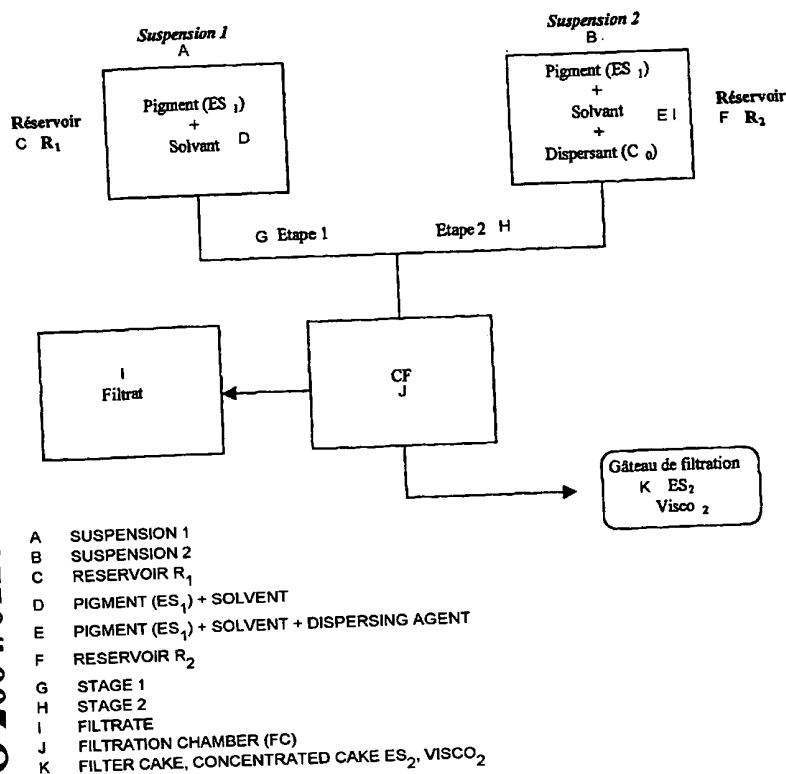
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HUSSON,
Maurice [FR/FR]; 4, rue Jean Moulin, F-51000 Chalons en
Champagne (FR). JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24,
allée Henriette, F-69005 Lyon (FR). VOROBIEV, Eugène
[FR/FR]; 7 Square Prosper Mérimée, F-60200 Compiègne
(FR).

(74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel
Richebourg, "Le Clos du Golf", 69, rue Saint-Simon,
F-42000 Saint Etienne (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS SUSPENSIONS OF MINERAL FILLERS. THE THUS OBTAINED AQUE-
OUS SUSPENSIONS OF MINERAL FILLERS AND THE USE THEREOF

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION DE SUSPENSIONS AQUEUSES DE CHARGES MINÉRALES. SUSPENSIONS
AQUEUSES DE CHARGES MINÉRALES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS.



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing aqueous suspensions of mineral fluid materials which are pumpable and transportable by a final user immediately after the filtration thereof eventually followed by compression. Said method involves a filtration carried out in two distinct stages. The invention also relates to the aqueous suspensions of the thus obtained mineral materials and the use thereof.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de suspensions aqueuses de matières minérales fluides, pompables et transportables par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration, éventuellement suivie d'une compression, procédé comportant une filtration en deux étapes distinctes. L'invention concerne également les suspensions aqueuses de matières minérales obtenues et leurs utilisations.



MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE DE PREPARATION DE SUSPENSIONS
AQUEUSES DE CHARGES MINERALES.
SUSPENSIONS AQUEUSES DE CHARGES MINERALES
OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS.

5

La présente invention concerne le secteur technique des charges minérales, tels que notamment le domaine papetier et en particulier le couchage du papier et la charge de masse du papier, ou encore les domaines de la peinture, du traitement des eaux comme
10 notamment le domaine des boues d'épuration, de la détergence, de la céramique, des ciments ou des liants hydrauliques, des travaux publics, des encres et des vernis, de l'encollage des textiles ou encore tout type d'industrie nécessitant la mise en œuvre de suspensions pigmentaires concentrées, et concerne plus particulièrement les domaines du papier, du traitement des eaux, de la peinture et de la céramique.

15

De manière plus particulière, l'invention concerne un procédé de préparation de suspensions aqueuses de charges ou pigments minéraux ayant une bonne rhéologie mises en œuvre dans les divers domaines précités.

20

Pour réaliser les applications industrielles dans les domaines ci-dessus, il est nécessaire de produire des suspensions de charges minérales, notamment des carbonates de calcium, présentant une excellente rhéologie c'est-à-dire disposant d'une viscosité faible pendant la durée de stockage pour en faciliter la manipulation et l'application, de même qu'une teneur en matière minérale la plus élevée possible, afin de diminuer la
25 quantité d'eau manipulée.

30

Lors de la fabrication de ces suspensions aqueuses de charges minérales répondant aux critères précités, certains procédés aboutissent à des suspensions aqueuses faiblement concentrées en matières minérales ou organiques.

Il faut alors concentrer ces suspensions pour les proposer à l'utilisateur final qui utilise lesdites suspensions aqueuses ou pour éliminer les solvants présents lorsque ces charges sont mises en œuvre sous forme de poudre.

Un des moyens connus à ce jour est la concentration de ces suspensions par un procédé de filtration, mais ces filtrations aboutissaient jusqu'à ce jour à des gâteaux tellement compacts qu'il est nécessaire d'une part d'ajouter du dispersant après l'étape de filtration et d'autre part de mettre en œuvre une forte énergie mécanique pour les remettre en suspension ou véhiculer les suspensions concentrées.

Ainsi, la demande de brevet WO 00/39029 enseigne à l'homme du métier qu'un procédé pour préparer une suspension aqueuse de carbonate de calcium consiste à poursuivre l'étape de filtration par une étape de concentration thermique puis par une étape de mise en œuvre d'énergie mécanique pour remettre en suspension les particules minérales, ceci avec l'ajout de dispersant après l'étape de filtration.

Confrontée à ce problème d'utilisation supplémentaire d'agent dispersant ou de mise en œuvre d'une forte énergie mécanique, la Demanderesse a alors trouvé, de manière surprenante que, selon l'invention le procédé de préparation de suspensions aqueuses de matières minérales caractérisé par une filtration en deux étapes distinctes permet de résoudre le problème et donc de pouvoir obtenir une suspension aqueuse de matières minérales directement utilisable après l'étape de filtration, éventuellement suivie d'une compression, sans l'obligation de mettre en œuvre une étape supplémentaire telle que l'ajout d'agent dispersant après l'étape de concentration ou bien l'utilisation d'énergie mécanique pour la remise en suspension des matières minérales.

Ainsi, il est connu (Solid-liquid filtration and separation technology, A. Rushton, A.S. Ward, R.G. Holdich, 1996 ; Filtration : Equipment selection Modelling and process simulation, R.J. Wakeman, E.S. Tarleton, 1999 ; Pratique de la filtration, J.P. Duroudier, 1999) de filtrer des suspensions ne contenant pas de dispersant mais l'inconvénient est d'aboutir à des gâteaux difficilement redispersables.

Il est également connu (JP 53-025646) d'introduire, dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium, la moitié de la quantité du dispersant avant de filtrer ladite suspension et de rajouter l'autre moitié après l'étape de filtration pour obtenir une suspension hautement concentrée en carbonate de calcium.

L'homme du métier connaît également un autre document (GB 1 482 258) qui révèle un procédé de préparation de suspensions aqueuses de carbonate de calcium précipité (PCC) mettant en œuvre un dispersant avant l'étape de concentration par une filtration en une seule étape, mais ce procédé présente deux inconvénients majeurs.

5

Le premier consiste en la nécessité de l'utilisation d'une pression supérieure à 17 bars pour pouvoir filtrer ainsi qu'en l'obligation de mettre en œuvre des appareillages dispersifs bien particuliers pour disperser le gâteau obtenu.

10

Le deuxième inconvénient de ladite méthode réside dans le fait que de grandes quantités de dispersant se retrouvent dans le filtrat générant alors des problèmes d'environnement, d'écologie, de traitement des rejets ou encore de recirculation des eaux utilisées dans le reste du procédé ainsi que générant des problèmes de coût au vu des grandes quantités de dispersant mis en œuvre.

15

De même le brevet GB 1 463 974, décrit une méthode de filtration à une seule étape aboutissant aux mêmes inconvénients que ceux précités.

20

Ainsi les techniques connus de l'homme du métier le conduisent à utiliser l'agent dispersant soit totalement après la filtration soit la moitié avant l'étape de filtration et l'autre moitié après l'étape de filtration ou alors à utiliser l'agent dispersant avant l'étape de filtration mais avec la nécessité de mettre en œuvre d'une part une quantité importante d'agent dispersant générant les inconvénients précités et d'autre part un appareillage dispersif bien particulier.

25

De manière générale, toutes ces techniques connues jusqu'à ce jour ont l'inconvénient d'aboutir à une grande difficulté de remise en suspension du gâteau si l'on veut obtenir des suspensions fortement concentrées en matière sèche et disposant d'une bonne rhéologie.

30

Ainsi un des buts de l'invention est de proposer un procédé de préparation de suspensions aqueuses de charges et/ou pigments minéraux ayant une bonne rhéologie, c'est-à-dire de proposer un procédé de préparation de suspensions aqueuses de matières

minérales fluides, pompables et transportables par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration, éventuellement suivie d'une compression, et ceci pour de faibles quantités de dispersant mis en œuvre et permettant le contrôle des quantités de dispersant présent dans le filtrat en vue d'obtenir des quantités quasi-nulles de dispersant présent dans le filtrat.

Par quantités quasi-nulles de dispersant présent dans le filtrat on entend que la fin de la deuxième étape correspond à l'apparition de dispersant dans le filtrat. Cette apparition de dispersant dans le filtrat est quantifiée par une mesure de conductivité électrique.

Ce procédé de préparation, selon l'invention, de suspensions aqueuses de matières minérales fluides, pompables et transportables par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration, avec de faibles quantités de dispersant mis en œuvre et permettant le contrôle des quantités de dispersant présent dans le filtrat se caractérise en ce qu'il comporte une filtration en deux étapes distinctes, éventuellement suivie d'une compression.

De manière plus particulière, ces deux étapes distinctes de filtration sont composées d'une première étape où il se forme une pré-couche ne mettant en œuvre aucun agent dispersant suivie d'une deuxième étape continue à la première en présence d'un ou plusieurs agents dispersants, et de manière encore plus particulière suivie d'une deuxième étape de filtration contenant 0,01 % à 10 %, préférentiellement de 0,1 % à 2 % en poids sec de dispersant par rapport au poids sec de matière minérale à filtrer.

Cette pré-couche formée, l'eau de la pré-couche est remplacée, lors de la deuxième étape, par l'eau de la deuxième étape contenant un ou plusieurs agents dispersants de manière à ce que le ou les dispersants soient répartis de manière homogène dans tout le gâteau de filtration.

Il est à noter que pendant toute la durée de la filtration, la pression mise en œuvre a une valeur de l'ordre de celle couramment utilisée dans les procédés de filtration classique. De manière encore plus particulière, ce procédé selon l'invention, se caractérise en ce que la quantité d'agent dispersant présent dans le filtrat est contrôlée et limitée par une

mesure en continu de la conductivité électrique du filtrat et en ce que l'étape de filtration est stoppée dès l'instant où la conductivité électrique du filtrat augmente. Cet arrêt de la filtration au moment où la conductivité électrique augmente correspond à une quantité quasi-nulle de dispersant présent dans le filtrat.

5

Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'obtenir directement des suspensions aqueuses de matières minérales fluides, pompables et transportables immédiatement après l'étape de filtration, éventuellement suivie d'une compression, avec de faibles quantités de dispersant mis en œuvre et des quantités quasi-nulles de dispersant présent

10

Pour ce faire, le ou les agents dispersants mis en œuvre sont choisis soit parmi les dispersants couramment utilisés dans le domaine de la mise en suspension des charges minérales tels que par exemple les polyphosphates, les polyacrylates fonctionnalisés ou non, ou tout autre polymère à fonction dispersante, soit parmi les tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou encore zwitterioniques.

15

Le procédé de préparation de suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention se caractérise, en ce que la matière minérale peut être choisie parmi le carbonate de calcium naturel dont notamment les différentes craies, calcites, marbres ou encore choisie parmi les carbonates de calcium synthétiques tels que les carbonates de calcium précipités à différents stades de cristallisation ou bien encore parmi les carbonates mixtes de magnésium et de calcium tels que les dolomies ou encore parmi le carbonate de magnésium, le carbonate de zinc, la chaux, la magnésie, le sulfate de baryum tel que la baryte, le sulfate de calcium, la silice, les silico-magnésiens tels que le talc, la wollastonite, les argiles et autres silico-alumineux tels que les kaolins, le mica, les oxydes ou hydroxydes de métaux ou d'alcalino-terreux tels que l'hydroxyde de magnésium, les oxydes de fer, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, les dioxydes de titane sous ses formes anatase ou rutile, et leurs mélanges comme notamment les mélanges de talc et de carbonate de calcium.

25

30

De manière préférentielle, la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel, le carbonate de calcium synthétique encore appelé carbonate de calcium

précipité, le dioxyde de titane sous ses formes anatase ou rutil, le kaolin, l'hydroxyde d'aluminium, les argiles ou leurs mélanges.

5 Un but supplémentaire de l'invention est de mettre au point une suspension aqueuse de matière minérale qui soit fluide, pompable et transportable par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration, éventuellement suivie d'une compression.

10 Cette suspension aqueuse de matière minérale selon l'invention se caractérise en ce qu'elle contient 0,01 % à 10 %, préférentiellement 0,1 % à 2 % en poids sec de dispersant par rapport au poids sec de matière minérale à filtrer, et en ce qu'elle est obtenue par le procédé selon l'invention.

15 De manière plus particulière, elle se caractérise en ce que la matière minérale peut être choisie parmi le carbonate de calcium naturel dont notamment les différentes craies, calcites, marbres ou encore choisie parmi les carbonates de calcium synthétiques tels que les carbonates de calcium précipités à différents stades de cristallisation ou bien encore parmi les carbonates mixtes de magnésium et de calcium tels que les dolomies ou encore parmi le carbonate de magnésium, le carbonate de zinc, la chaux, la magnésie, le sulfate de baryum tel que la baryte, le sulfate de calcium, la silice, les
20 silico-magnésiens tels que le talc, la wollastonite, les argiles et autres silico-alumineux tels que les kaolins, le mica, les oxydes ou hydroxydes de métaux ou d'alcalino-terreux tels que l'hydroxyde de magnésium, les oxydes de fer, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, les dioxydes de titane sous ses formes anatase ou rutil, et leurs mélanges comme notamment les mélanges de talc et de carbonate de calcium.

25 Enfin, un autre but de l'invention concerne l'utilisation des suspensions aqueuses selon l'invention dans les domaines du papier, de la peinture, du traitement des eaux comme notamment le domaine des boues d'épuration, de la détergence, de la céramique, des ciments ou des liants hydrauliques, des travaux publics, des encres et des vernis, de
30 l'encollage des textiles ou encore tout type d'industrie nécessitant la mise en œuvre de suspensions pigmentaires concentrées, et concerne plus particulièrement l'utilisation des suspensions aqueuses selon l'invention dans les domaines du papier, du traitement des eaux, de la peinture et de la céramique.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

5 EXEMPLE 1

Cet exemple illustre l'invention et concerne la filtration d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel et plus particulièrement d'une craie de Champagne de diamètre médian égal à 2 micromètres.

10

Pour ce faire, on met en œuvre 286,8 grammes de la suspension de craie ayant une concentration en matière sèche égale à 20,3 % et comme appareil de filtration, un équipement de laboratoire de la société CHOQUENET constitué :

15

- d'un cadre en polypropylène comportant une chambre de 2,2 cm de largeur et 25 cm² de section,

- de deux plateaux en acier dont l'un fixe, présentant des cannelures sur la face interne, par lesquelles le filtrat est recueilli,

20

- de deux joints qui assurent l'étanchéité entre les plateaux et le cadre,

- de deux membranes filtrantes en polypropylène de la société SEFAR FYLTIS (réf. : F 0149 AN)

25

La chambre de filtration (CF) peut être alimentée successivement par un réservoir R1 contenant la suspension du pigment à concentrer puis par un second réservoir R2 contenant la même suspension que précédemment à laquelle sera ajoutée une quantité de dispersant Co nécessaire à l'obtention d'un gâteau concentré (ES₂) et facilement

30 débatissable, c'est-à-dire un gâteau ayant une consistance suffisante pour être sorti de la chambre de filtration en un seul élément. Une autre alternative consiste en ce que R2 ne contient qu'une solution de dispersant.

Le procédé de filtration proprement dit se déroule en deux étapes distinctes (voir schéma 1) :

5 1/ lors d'une première étape, une pré-couche à partir de la suspension 1 est formée sur les membranes filtrantes,

2/ suivie d'une deuxième étape où la filtration est effectuée à partir de la suspension 2 contenant le dispersant.

10 Lors de la deuxième étape, l'eau contenue dans la pré-couche est remplacée par l'eau chargée en dispersant contenue dans la suspension 2 si bien qu'à la fin de l'étape de filtration, le dispersant est réparti de façon homogène dans tout le gâteau de filtration.

Chacune des étapes de filtration est réalisée sous une pression de 5 bars.

15 L'étape de filtration est suivie par une étape de compression sous une pression de 15 bars et permet d'obtenir un gâteau de filtration de siccité ES₂.

20 Le gâteau de filtration est alors soumis à un faible cisaillement afin d'obtenir une suspension encore appelé « slurry » fluide.

Cette étape est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique standard de laboratoire de type RAYNERI muni d'une pale adaptée.

25 Lorsque la suspension est homogène, nous procédons à la mesure de sa viscosité (visco 2) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT muni d'un module adapté.

30 La suspension selon l'invention, obtenue par le procédé selon l'invention décrit ci-dessus et mettant en œuvre 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec de craie sèche, d'un polyacrylate d'ammonium de poids moléculaire en poids égal à 4 500 g/mole, est alors une suspension aqueuse de craie ayant une concentration en matière sèche égale à 76,8 % et une viscosité Brookfield™ égale à 2 900 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 518 mPa.s mesurée à 100 tours/minute.

L'étape de filtration est stoppée lorsque la conductivité électrique du filtrat mesurée à l'aide d'un conductimètre HI 8820N de Hanna Instruments (Portugal) augmente, c'est-à-dire après avoir recueilli 170,6 grammes de filtrat. La teneur en dispersant dans le filtrat est alors quasi-nulle.

5

La suspension ainsi obtenue est fluide, pompable et transportable par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration.

10

Après un stockage de 8 jours de la suspension selon l'invention, une nouvelle mesure de viscosité Brookfield™ est effectuée après agitation du flacon contenant ladite suspension. On obtient alors une viscosité Brookfield™ égale à 3 770 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 645 mPa.s mesurée à 100 tours/minute montrant que la suspension obtenue est fluide, pompable et transportable, même après huit jours de stockage.

15

EXEMPLE 2

20

Cet exemple illustre l'invention et concerne la filtration d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel et plus particulièrement d'un marbre de diamètre médian égal à 0,75 micromètre.

25

Pour ce faire, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 1, on met en œuvre d'une part 173,2 grammes de la suspension aqueuse de marbre dont la concentration en matière sèche est égale à 27,6 % et d'autre part 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec de marbre, d'un polyacrylate de sodium dénommé Coatex DV 834, pour obtenir directement une suspension aqueuse de marbre dont la concentration en matière sèche est égale à 72,1 %, et dont la viscosité Brookfield™ est égale à 635 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 240 mPa.s mesurée à 100 tours/minute.

30

L'étape de filtration est stoppée lorsque la conductivité électrique du filtrat mesurée à l'aide d'un conductimètre HI 8820N de Hanna Instruments (Portugal) augmente, c'est-à-dire après avoir recueilli 114,5 grammes de filtrat. La teneur en dispersant dans le filtrat est alors quasi-nulle.

La suspension ainsi obtenue est fluide, pompable et transportable par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration.

5 Après un stockage de 8 jours de la suspension selon l'invention, une nouvelle mesure de viscosité Brookfield™ est effectuée après agitation du flacon contenant ladite suspension. On obtient alors une viscosité Brookfield™ égale à 1 930 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 550 mPa.s mesurée à 100 tours/minute montrant que la suspension obtenue est fluide, pompable et transportable, même après huit jours de stockage.

10

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'invention et concerne la filtration d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium précipité (PCC) de diamètre médian égal à 0,9 micromètre.

15

Pour ce faire, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 1, on met en œuvre d'une part 156 grammes de la suspension aqueuse de PCC dont la concentration en matière sèche est égale à 24 % et d'autre part 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de PCC, d'un polyacrylate de sodium de poids moléculaire en
20 poids égal à 10 000 g/mole, pour obtenir directement une suspension aqueuse de PCC dont la concentration en matière sèche est égale à 65,9 %, et dont la viscosité Brookfield™ est égale à 4570 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 930 mPa.s mesurée à 100 tours/minute.

25 L'étape de filtration est stoppée lorsque la conductivité électrique du filtrat mesurée à l'aide d'un conductimètre HI 8820N de Hanna Instruments (Portugal) augmente, c'est-à-dire après avoir recueilli 123,7 grammes de filtrat. La teneur en dispersant dans le filtrat est alors quasi-nulle.

30 La suspension ainsi obtenue est fluide, pompable et transportable par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration.

EXEMPLE 4

Cet exemple illustre l'invention et concerne la filtration d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel et plus particulièrement d'un marbre de diamètre médian égal à 0,6 micromètre.

Pour ce faire, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 1, on met en œuvre d'une part 226,4 grammes de la suspension aqueuse de marbre dont la concentration en matière sèche est égale à 20,9 % et d'autre part 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de marbre, d'un polyacrylate de sodium dénommé Coatex DV 834, pour obtenir directement une suspension aqueuse de marbre dont la concentration en matière sèche est égale à 70,0 %, et dont la viscosité Brookfield™ est égale à 1 500 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 670 mPa.s mesurée à 100 tours/minute.

L'étape de filtration est stoppée lorsque la conductivité électrique du filtrat mesurée à l'aide d'un conductimètre HI 8820N de Hanna Instruments (Portugal) augmente, c'est-à-dire après avoir recueilli 177,7 grammes de filtrat. La teneur en dispersant dans le filtrat est alors quasi-nulle.

La suspension ainsi obtenue est fluide, pompable et transportable par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration.

Après un stockage de 8 jours de la suspension selon l'invention, une nouvelle mesure de viscosité Brookfield™ est effectuée après agitation du flacon contenant ladite suspension. On obtient alors une viscosité Brookfield™ égale à 1 840 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 750 mPa.s mesurée à 100 tours/minute montrant que la suspension obtenue est fluide, pompable et transportable, même après huit jours de stockage.

EXEMPLE 5

Cet exemple illustre l'invention et concerne la filtration d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane commercialisé par la société Elementis sous le nom de RHD2.

5 Pour ce faire, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 1, on met en œuvre d'une part 390,9 grammes de la suspension aqueuse de dioxyde de titane dont la concentration en matière sèche est égale à 24,2 % et d'autre part 0,3 % en poids sec, par rapport au poids sec de dioxyde de titane, d'un copolymère commercialisé par la société Coatex sous le nom Coatex BR3, pour obtenir directement
10 une suspension aqueuse de dioxyde de titane dont la concentration en matière sèche est égale à 74,2 %, et dont la viscosité Brookfield™ est égale à 1 100 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 460 mPa.s mesurée à 100 tours/minute.

15 L'étape de filtration est stoppée lorsque la conductivité électrique du filtrat mesurée à l'aide d'un conductimètre HI 8820N de Hanna Instruments (Portugal) augmente, c'est-à-dire après avoir recueilli 288,5 grammes de filtrat. La teneur en dispersant dans le filtrat est alors quasi-nulle.

20 La suspension ainsi obtenue est fluide, pompable, transportable par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration. Elle est également avantageusement utilisée dans le domaine de la peinture.

EXEMPLE 6

25 Cet exemple illustre l'invention et concerne la filtration d'une suspension aqueuse de kaolin commercialisé par la société Imerys sous le nom de SPS.

Pour ce faire, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 1, on met en œuvre d'une part 229,1 grammes de la suspension aqueuse de kaolin dont la
30 concentration en matière sèche est égale à 23,9 % et d'autre part 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec de kaolin, d'un polyacrylate de sodium de poids moléculaire en poids égal à 4 500 g/mole, pour obtenir directement une suspension aqueuse de kaolin dont la concentration en matière sèche est égale à 68,0 %, et dont la viscosité

Brookfield™ est égale à 1 590 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 655 mPa.s mesurée à 100 tours/minute.

5 L'étape de filtration est stoppée lorsque la conductivité électrique du filtrat mesurée à l'aide d'un conductimètre HI 8820N de Hanna Instruments (Portugal) augmente, c'est-à-dire après avoir recueilli 167,7 grammes de filtrat. La teneur en dispersant dans le filtrat est alors quasi-nulle.

10 La suspension ainsi obtenue est fluide, pompable et transportable par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration.

EXEMPLE 7

15 Cet exemple illustre l'invention et concerne la filtration d'une suspension aqueuse d'hydroxyde d'aluminium commercialisé par la société Martinswerk sous le nom de OL 104.

20 Pour ce faire, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 1, on met en œuvre d'une part 201,0 grammes de la suspension aqueuse d'hydroxyde d'aluminium dont la concentration en matière sèche est égale à 25,3 % et d'autre part 0,25 % en poids sec, par rapport au poids sec d'hydroxyde d'aluminium, d'un copolymère de poids moléculaire en poids égal à 3 500 g/mole et composé d'acide
25 acrylique et de méthacrylate de méthoxy-polyéthylène glycol de poids moléculaire 2 000 totalement neutralisé à la soude, pour obtenir directement une suspension aqueuse d'hydroxyde d'aluminium dont la concentration en matière sèche est égale à 71,8 %, et dont la viscosité Brookfield™ est égale à 230 mPa.s mesurée à 10 tours/minute et égale à 230 mPa.s mesurée à 100 tours/minute.

30

L'étape de filtration est stoppée lorsque la conductivité électrique du filtrat mesurée à l'aide d'un conductimètre HI 8820N de Hanna Instruments (Portugal) augmente, c'est-

à-dire après avoir recueilli 144,2 grammes de filtrat. La teneur en dispersant dans le filtrat est alors quasi-nulle.

La suspension ainsi obtenue est fluide, pompable et transportable par l'utilisateur final
5 immédiatement après l'étape de filtration.

EXEMPLE 8

10 Cet exemple concerne l'utilisation d'une suspension aqueuse de charge minérale selon l'invention dans le domaine papetier, et plus particulièrement concerne la mesure des propriétés optiques de la suspension de l'exemple 4 obtenue selon l'invention et plus particulièrement la détermination de la valeur de la capacité de diffusion de la lumière visible de la suspension aqueuse de l'exemple 4 ainsi que des valeurs de brillance
15 intrinsèque du pigment obtenu par filtration.

Cette capacité de diffusion de la lumière visible est exprimée par un coefficient de diffusion de la lumière S qui est le coefficient de Kubelka-Munk de diffusion de la lumière, déterminé par la méthode bien connue de l'homme du métier décrite dans les
20 publications de Kubelka et Munk (Zeitschrift für Technische Physik 12,539, (1931)), de Kubelka (J. Optical Soc. Am. 38(5),448, (1948) et J. Optical Soc. Am. 44(4),330,(1954)).

Pour ce faire, on dispose alors d'une feuille de papier synthétique vendu par la société
25 Arjo Wiggins Teape sous le nom Synteape.

Avant d'être couchée à l'aide d'une coucheuse de type Hand Coater modèle KC202, cette feuille de papier de dimension 26 cm x 18 cm et d'un poids spécifique de 60 à 65 g/m² est pesée puis soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à
30 457 nm sur une plaque noire au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho™ 3000 de Datacolor (Suisse) pour déterminer le facteur de réflectance R_b du papier non couché sur fond noir.

La suspension à tester, formulée avec un liant (12 parts de liant styrène-acrylique (Acronal™ S360D) pour 100 g sec de charge minérale à tester) est alors appliquée sur cette feuille de papier pré-pesée à l'aide d'une coucheuse de type Hand Coater modèle KC202.

La feuille de papier ainsi couchée à différents poids de couche compris entre 5 et 50 g/m² est alors soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho™ 3000 de Datacolor (Suisse) sur plaque noire pour déterminer le facteur de réflectance du papier sur fond noir R₀ et sur une pile d'au moins 10 feuilles de papier non couchée pour déterminer le facteur de réflectance des papiers couchés sur fond blanc R₁, r étant le facteur de réflectance de la pile de feuilles de papier non couché.

On détermine alors le facteur de réflectance R_{sc} de la couche seule, sur fond noir, par la formule :

$$R_{sc} = \frac{R_1 \cdot R_b - R_0 \cdot r}{(R_1 - R_0) \cdot r R_b + R_b - r} \quad (1)$$

ainsi que la transmission T_{sc} de la couche

$$T_{sc}^2 = \frac{(R_0 - R_{sc}) (1 - R_{sc} R_b)}{R_b} \quad (2)$$

De ces deux quantités, il est possible de calculer une valeur théorique de réflectance R_∞ pour une couche d'épaisseur infinie donnée par la formule :

$$\frac{1 - T_{sc}^2 + R_{sc}^2}{R_c} = \frac{1 + R_{\infty}^2}{R_{\infty}} \quad (3)$$

Ainsi, de cette formule le coefficient de diffusion de la lumière S du pigment étudié peut être calculé pour chaque poids de couche sachant que, pour un poids de couche P,

$$5 \quad \text{S.P.} = \frac{1}{b} \coth^{-1} \frac{(1-a R_{sc})}{b R_{sc}}$$

$$10 \quad \text{où } a = 0,5 \left(\frac{1}{R_{\infty}} + R_{\infty} \right)$$

$$\text{et } b = 0,5 \left(\frac{1}{R_{\infty}} - R_{\infty} \right)$$

15 Ce coefficient de diffusion de la lumière S est tracé en fonction du poids de couche et la valeur S pour un poids de couche égal à 20 g/m² est déterminée par interpolation.

Dans le cas présent la valeur S obtenue est égale à 157 m²/g et est tout à fait comparable aux valeurs obtenues pour des suspensions de carbonate de calcium de l'art antérieur obtenues selon les moyens classiques de concentration thermique.

20

De plus, on détermine la brillance 75°C TAPPI de la feuille de papier précédemment couchée avant calandrage par passage du papier couché dans le brillancemètre de laboratoire Lehmann™. On obtient alors pour le papier couché à l'aide de la sauce de couchage contenant la suspension aqueuse de carbonate de calcium de l'exemple 4 une
25 brillance 75°C TAPPI égale à 63,5.

Le papier couché est également calandré à l'aide d'une supercalandreuse à 9 zones de contact entre les deux rouleaux, commercialisée par Kleinewefers.

La brillance 75°C TAPPI est alors égale à 69,3.

30

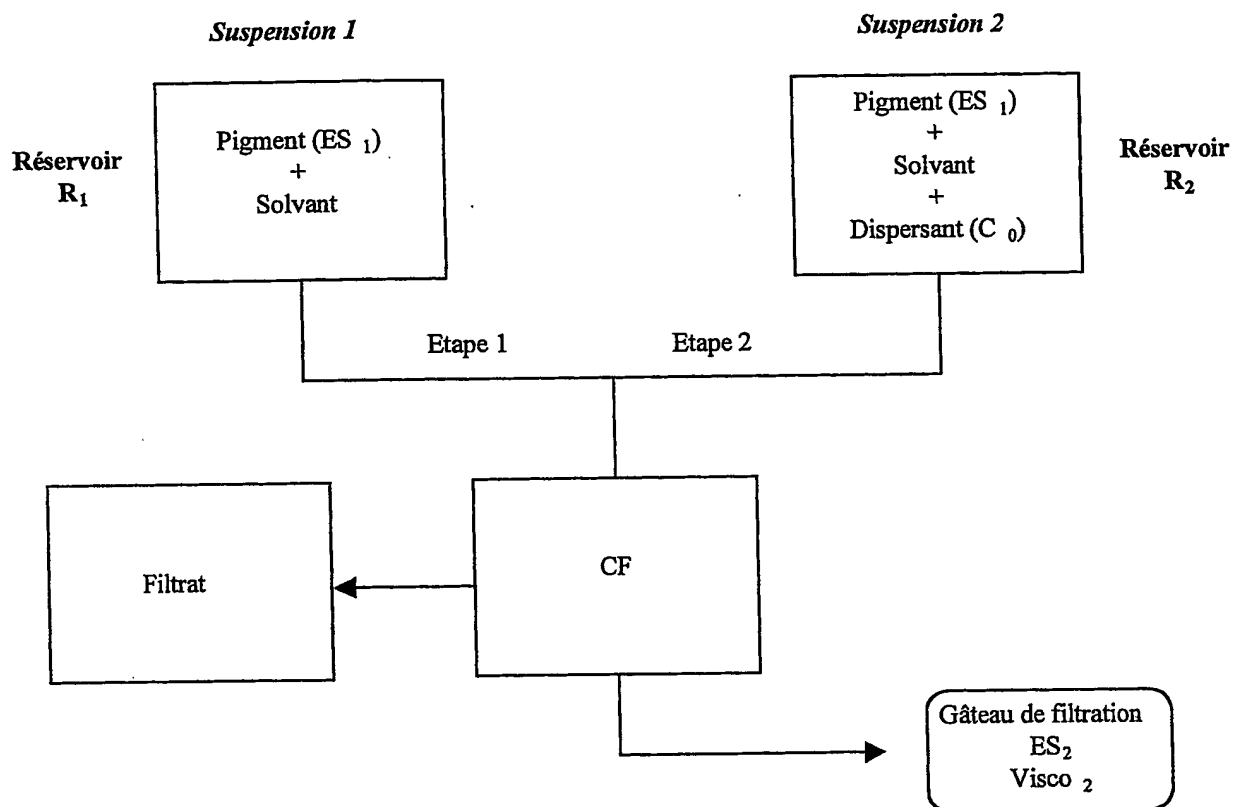
REVENDICATIONS

- 5 1- Procédé de préparation de suspensions aqueuses de matières minérales fluides, pompables et transportables par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration, éventuellement suivie d'une compression, avec de faibles quantités de dispersant mis en œuvre et permettant le contrôle des quantités de dispersant présent dans le filtrat caractérisé en ce qu'il comporte une filtration en deux étapes distinctes éventuellement suivie d'une compression.
- 10 2- Procédé de préparation de suspensions aqueuses de matières minérales selon la revendication 1 caractérisé en ce que les deux étapes distinctes de la filtration sont constituées d'une première étape où il se forme une pré-couche ne mettant en œuvre aucun agent dispersant suivie d'une deuxième étape continue à la première
- 15 en présence d'un ou plusieurs agents dispersants, au cours de laquelle l'eau de la pré-couche est remplacée par l'eau de la deuxième étape de filtration contenant un ou plusieurs agents dispersants.
- 20 3- Procédé de préparation de suspensions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que la quantité d'agent dispersant utilisé dans la deuxième étape est comprise entre 0,01 % et 10 %, préférentiellement entre 0,1 % et 2 % en poids sec de dispersant par rapport au poids sec de matière minérale à filtrer.
- 25 4- Procédé de préparation de suspensions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la quantité d'agent dispersant présent dans le filtrat est contrôlée et limitée par une mesure en continu de la conductivité électrique du filtrat et en ce que l'étape de filtration est stoppée dès l'instant où la conductivité électrique du filtrat augmente.
- 30 5- Procédé de préparation de suspensions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel telles que les différentes craies, calcites,

- marbres ou encore choisie parmi les carbonates de calcium synthétiques tels que les carbonates de calcium précipités à différents stades de cristallisation ou bien encore parmi les carbonates mixtes de magnésium et de calcium tels que les dolomies ou encore parmi le carbonate de magnésium, le carbonate de zinc, la chaux, la magnésie, le sulfate de baryum tel que la baryte, le sulfate de calcium, la silice, les silico-magnésiens tels que le talc, la wollastonite, les argiles et les silico-alumineux tels que les kaolins, le mica, les oxydes ou hydroxydes de métaux ou d'alcalino-terreux tels que l'hydroxyde de magnésium, les oxydes de fer, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, les dioxydes de titane sous ses formes anatase ou rutil, et leurs mélanges, et préférentiellement choisie parmi le carbonate de calcium naturel, le carbonate de calcium synthétique encore appelé carbonate de calcium précipité, le dioxyde de titane sous ses formes anatase ou rutil, le kaolin, l'hydroxyde d'aluminium, les argiles ou leurs mélanges.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 6- Suspension aqueuse de matières minérales fluide, pompable et transportable par l'utilisateur final immédiatement après l'étape de filtration, éventuellement suivie d'une compression, caractérisée en ce qu'elle contient 0,01 % à 10 %, préférentiellement 0,1 % à 2 % en poids sec de dispersant par rapport au poids sec de matière minérale à filtrer, et en ce qu'elle est obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
- 7- Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 6, caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel telles que les différentes craies, calcites, marbres ou encore choisie parmi les carbonates de calcium synthétiques tels que les carbonates de calcium précipités à différents stades de cristallisation ou bien encore parmi les carbonates mixtes de magnésium et de calcium tels que les dolomies ou encore parmi le carbonate de magnésium, le carbonate de zinc, la chaux, la magnésie, le sulfate de baryum tel que la baryte, le sulfate de calcium, la silice, les silico-magnésiens tels que le talc, la wollastonite, les argiles et autres silico-alumineux tels que les kaolins, le mica, les oxydes ou hydroxydes de métaux ou d'alcalino-terreux tels que l'hydroxyde de magnésium, les oxydes de fer, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, les dioxydes de

titane sous ses formes anatase ou rutil, et leurs mélanges comme les mélanges de talc et de carbonate de calcium.

- 5 8- Utilisation de la suspension aqueuse selon l'une des revendications 6 ou 7 dans les domaines du papier, de la peinture, du traitement des eaux comme le domaine des boues d'épuration, de la détergence, de la céramique, des ciments ou des liants hydrauliques, des travaux publics, des encres et des vernis, de l'encollage des textiles et plus particulièrement dans le domaine du papier, de la céramique, de la peinture et du traitement des eaux.

SCHEMA 1

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01F3/20 B01F3/12 C09C1/02 C01F11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01F C09C C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 38940 A (KAUTAR OY ; VIRTANEN PENTTI (FI)) 23 October 1997 (1997-10-23)	1, 2, 5, 7, 8
Y	page 1, line 20 - line 23	3, 6
Y	page 7, line 29 - page 9, line 6; claims 1, 7-10; figures ---	
Y	US 4 166 582 A (FALCON-STEWART HUGH R) 4 September 1979 (1979-09-04)	3, 6
A	the whole document	1, 2, 5, 7, 8
A	EP 0 850 685 A (ECC INT LTD) 1 July 1998 (1998-07-01)	1, 5, 7, 8
	the whole document ---	
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2004

Date of mailing of the international search report

19/01/2004

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Labeeuw, R

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 25854 A (MINERALS TECH INC) 18 June 1998 (1998-06-18) *le document en entier et en particulier page 3 ligne 3 - ligne 15* ---	1,3,5-8
A	US 4 793 985 A (KUNKLE ALBERT C ET AL) 27 December 1988 (1988-12-27) the whole document ---	1-3,5-8
A	US 4 383 936 A (FRANZ ARVEL O ET AL) 17 May 1983 (1983-05-17) the whole document ---	1,3,5-8
A	EP 1 160 201 A (HUBER CORP J M) 5 December 2001 (2001-12-05) *le document en entier et en particulier paragraphe 0034, 0035 et 0037* -----	1,3,5-8

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9738940	A	23-10-1997	FI 961675 A	18-10-1997
			FI 964129 A	15-04-1998
			AU 2570897 A	07-11-1997
			FI 982260 A	19-10-1998
			WO 9738940 A1	23-10-1997
US 4166582	A	04-09-1979	GB 1599632 A	07-10-1981
			AT 353579 B	26-11-1979
			AT 23778 A	15-04-1979
			BE 863032 A1	16-05-1978
			CA 1103642 A1	23-06-1981
			DE 2801208 A1	20-07-1978
			FR 2377844 A1	18-08-1978
			IT 1092276 B	06-07-1985
			JP 1392983 C	11-08-1987
			JP 53090200 A	08-08-1978
			JP 61006011 B	22-02-1986
			SE 435804 B	22-10-1984
			SE 7800582 A	20-07-1978
			US 4278208 A	14-07-1981
EP 0850685	A	01-07-1998	DE 69724568 D1	09-10-2003
			EP 0850685 A2	01-07-1998
			US 6140376 A	31-10-2000
WO 9825854	A	18-06-1998	EP 0946418 A1	06-10-1999
			ID 21836 A	05-08-1999
			JP 2001506217 T	15-05-2001
			PL 334069 A1	31-01-2000
			WO 9825854 A1	18-06-1998
			US 6123855 A	26-09-2000
			ZA 9710639 A	15-06-1998
US 4793985	A	27-12-1988	NONE	
US 4383936	A	17-05-1983	US 3862746 A	28-01-1975
			US 3874642 A	01-04-1975
EP 1160201	A	05-12-2001	US 6402824 B1	11-06-2002
			CA 2347547 A1	26-11-2001
			EP 1160201 A2	05-12-2001

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01F3/20 B01F3/12 C09C1/02 C01F11/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01F C09C C01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-----------	--	-------------------------------

X	WO 97 38940 A (KAUTAR OY ; VIRTANEN PENTTI (FI)) 23 octobre 1997 (1997-10-23)	1, 2, 5, 7, 8
Y	page 1, ligne 20 - ligne 23 page 7, ligne 29 - page 9, ligne 6; revendications 1, 7-10; figures	3, 6
Y	US 4 166 582 A (FALCON-STEWART HUGH R)	3, 6
A	4 septembre 1979 (1979-09-04) le document en entier	1, 2, 5, 7, 8
A	EP 0 850 685 A (ECC INT LTD) 1 juillet 1998 (1998-07-01) le document en entier	1, 5, 7, 8

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Labeeuw, R

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 25854 A (MINERALS TECH INC) 18 juin 1998 (1998-06-18) *le document en entier et en particulier page 3 ligne 3 - ligne 15*	1,3,5-8
A	US 4 793 985 A (KUNKLE ALBERT C ET AL) 27 décembre 1988 (1988-12-27) le document en entier	1-3,5-8
A	US 4 383 936 A (FRANZ ARVEL O ET AL) 17 mai 1983 (1983-05-17) le document en entier	1,3,5-8
A	EP 1 160 201 A (HUBER CORP J M) 5 décembre 2001 (2001-12-05) *le document en entier et en particulier paragraphe 0034, 0035 et 0037*	1,3,5-8

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9738940	A	23-10-1997	FI 961675 A FI 964129 A AU 2570897 A FI 982260 A WO 9738940 A1	18-10-1997 15-04-1998 07-11-1997 19-10-1998 23-10-1997
US 4166582	A	04-09-1979	GB 1599632 A AT 353579 B AT 23778 A BE 863032 A1 CA 1103642 A1 DE 2801208 A1 FR 2377844 A1 IT 1092276 B JP 1392983 C JP 53090200 A JP 61006011 B SE 435804 B SE 7800582 A US 4278208 A	07-10-1981 26-11-1979 15-04-1979 16-05-1978 23-06-1981 20-07-1978 18-08-1978 06-07-1985 11-08-1987 08-08-1978 22-02-1986 22-10-1984 20-07-1978 14-07-1981
EP 0850685	A	01-07-1998	DE 69724568 D1 EP 0850685 A2 US 6140376 A	09-10-2003 01-07-1998 31-10-2000
WO 9825854	A	18-06-1998	EP 0946418 A1 ID 21836 A JP 2001506217 T PL 334069 A1 WO 9825854 A1 US 6123855 A ZA 9710639 A	06-10-1999 05-08-1999 15-05-2001 31-01-2000 18-06-1998 26-09-2000 15-06-1998
US 4793985	A	27-12-1988	AUCUN	
US 4383936	A	17-05-1983	US 3862746 A US 3874642 A	28-01-1975 01-04-1975
EP 1160201	A	05-12-2001	US 6402824 B1 CA 2347547 A1 EP 1160201 A2	11-06-2002 26-11-2001 05-12-2001